



① 日本国特許庁

公開特許公報

(2000円)

昭和48年 3 月 26 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 発明者

住 所 広島県大竹市西築一丁目三菱レイヨン小島社宅
氏 氏 井 手 文 雄 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋2丁目8番地
名 称 (603) 三菱レイヨン株式会社
代表者 増 水 喜三郎

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町1番地新光虎ノ門ビル
電 話 (304) 0721
氏 名 弁理士 (6579) 青 木 朗 資
(ほか3名)

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	特 許	1 通
(2) 発 明 状	48	1 通
(3) 願 書 附 本		1 通

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも80%

(重量比、以下同様)以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物99.9~90部(重量部、以下同様)、および

(2) 20~60部のメチルメタクリレートを含む該共重合体(以下内成分という。)に80~40部のエチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(以下、外成分という。)を添加し重合させて得られる二重重合体0.1~20部からなり、

上記内成分の還元粘度 η_{sp}/C が2.0以上($C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測定)であり、同様の条件で測定した外成分重合体の還元粘度 η_{sp}/C が1.0以下である

①特開昭 49-120945

④公開日 昭49.(1974)11. 19

②特願昭 48-33465

②出願日 昭48.(1973)3.26

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7438 48

250C121.83

7202 48

250C142.182

BEST AVAILABLE COPY

つて、しかも内成分中エチレンが30~80%、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが10~20%であることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に關し、さらに詳しくは、塩化ビニル単量体ならびに一成分目にメチルメタクリレートを含む、二成分目にエチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの混合物を重合して得られる二重重合体とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に關する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的・物理的性質を有し、広く用いられているが、種々の意味で加工性が得られない点がある。即ち、樹脂粘度が高く、流動性が悪くかつ熱分解し易い為此成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅く、ロールなどの連続操作等で速やかに粉体から均一な樹脂物を溶解し、溶解成形物の表面状態が劣悪となる

場合が多い。可塑剤の添加によつてこれらの欠点の一端を解決するとはよく知られているが、可塑剤の揮発、透散等の問題がある他に、機械的性質の低下をもたらし、製品用途の全面的解決にはほど遠い。

一方、成形品の表面を平滑にし、長期間の成形中、裏面の光沢を付与したり、ゲル化速度を早めたり、深絞りや可鍛にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下させることによつて生産性を向上させたりという、いわゆる加工性の向上を目的として従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかの加工助剤として検討されてきた。しかし、上述の要求を悉く満足する方法は未だかつて提案されていない。即ち、メチルメタクリレートとスチレンとの共重合体を加える方法（特公昭32-4140）は溶解粘度の低下はごくわずかであり、又、成形品の表面を平滑にする効果はわずかである後、金属面への粘着性の改善などは全く認められない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法（特公昭29-

5248）は熱安定性が悪く、ゲル化速度、深絞り等と与える効果は殆んど認められない他、滑性への効果も全く認められない。

これらのものに見比べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-5311、46-3865）ゲル化速度の促進効果が大きく、又、特に高張での引張伸びが増大するなどの二次加工性が著明に改善されるが、一方では押出しフィルム之光沢の欠如、未ゲル化物の発生（フイツジュイとも呼ばれる）等商品としての品質に劣る難点を有している。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその重要性を増しつつあるが、上記メチルメタクリレート系重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為、これと塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げロール面に対する粘着性が増加し、そのために、シートやフィルム表面に欠陥を生じるといふ欠点をも有している。更には、上記粘着性に加えて、メチルメタクリレート系重合体は溶解粘度が高く、これら粘着

性と溶解粘度の高さが原因となつてメチルメタクリレートを主成分とする重合体を添加した塩化ビニル系樹脂組成物の成形時には、トルク（機械抵抗）が著るしく増大するという生産性に關連した欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の滑剤の併用が検討されているが塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質からみて使用量には上限があり、従つて、滑性の持続性という面では効果がありすい。

前記メチルメタクリレート系樹脂の優れた加工特性を保持しながら且つ、優れた滑性持続性をも併有するには、ポリメチルメタクリレートの形状を失われぬ形で、更に滑性の優れた物質を何らかの方法で添加させる、即ちしくは、ポリメチルメタクリレートの粒子の周囲に密に存在させてやればよいと思われる。

以上の思案のもとに本発明者は広範な検討をおこなつた結果、すす、メチルメタクリレートを重合して重合体の還元粘度 η_{sp}/C が2.0以上（ $C=0.309/100$ ml クロロホルム、25℃で測

定）に達した後、この重合体（A成分）にスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの混合物（B成分）を添加して重合し（B成分重合体の還元粘度 η_{sp}/C が1.0以下； $C=0.109/100$ ml クロロホルム、25℃で測定）得られる二段重合物を用いることによりポリメチルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまゝ優れた滑性持続性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られることが判明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な重合体との共重合体又はこれらの混合物99.9~80部、および
- (II) 20~80部のメチルメタクリレートを重合後この重合体（A成分）に80~40部のスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単重合混合物（B成分）を添加し重合させて得られる二段重合物0.1~20部からなり、

上記A成分の還元粘度 η_{sp}/C が2.0以上($C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測定)であり、同様の条件で測定したB成分重合体の還元粘度 η_{sp}/C が1.0以下であつて、しかもB成分中スチレンが30~80%、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが70~20%であることを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維持し、高温時における弾度が大きいなどポリ塩化ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、なかかつロール加工からの耐屈性が大きく、樹脂の長期持続性に極めて優れた特性を有する。

以下本発明を詳細に説明する。

B成分のポリ塩化ビニル系樹脂はポリ塩化ビニル、少くとも80%以上が塩化ビニル成分である共重合体またはその重合物であつて、通常用いられている重合体の中から選ぶことができる。

B成分と混合するA成分の使用量は0.1~2.0部が好ましい。0.1部以下では効果が発現できなく、又、2.0部以上では塩化ビニル系樹脂本来の特性

を損う。

次にB成分について詳しく説明する。

B成分の特性は、塩化ビニル系樹脂と相容性が大きいポリメチルメタクリレート相(A成分)を一成分とし、B成分の存在下でスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの融着体混合物(B成分)を重合せしめた点にあり、分る量の大なるポリメチルメタクリレートの鎖の周囲に、低分子量のB成分重合体が極めて均一に分散あるいは一部グラフトした状態で存在する形態をとっている。かくして、得られた樹脂の持続性が得られるのである。

この思考は油性、あるいは水溶液からの樹脂性などの新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工特性を検討するうえに極めて有用であり、例えばA成分あるいはB成分重合体をそれぞれ単独に用いても優れた特性は得られないし、又、B成分を第一段階で重合し、B成分重合体の存在下でA成分単独体の重合をおこなつた場合、即ち、本発明と全く逆の合成方法(逆二段重合)をとつた場合

(この方法は最近、米国のローランド・ヘース社より提案された。フランス特許第2,101,814および南アフリカ特許第7104627参照。)はもともと滑性効果を内蔵しているB成分重合体の表面を粘着性の大きいポリメチルメタクリレート(A成分)で覆つてしまうために金属面からの耐塑性あるいは滑性の長期持続性などの当初の目的を十分に達成することはできない。また、高温下での熱展、ゲル化速度等が非常に小さくなり二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラフト結合からみて、上記の如き方法ではメチルメタクリレート(B成分)の多くがB成分重合体上にグラフトすることが考えられ、従つてB成分とB成分重合体のそれぞれの特性を損壊するであろうことから理解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としてはB成分単独体とB成分とを単独に重合後、ラテックス状態で混合して塩析する方法が考えられる。この場合は上記逆二段重合物よりも活性に優るが、本発明には及ばない。さらに、この方法は極めて製造しに

くいという難点がある。即ちB成分単独体とB成分をそれぞれ独立に重合したのちに、ラテックス状態で混合するという手順が極めて煩雑である他にこれに加え、B成分重合体の見かけ上のガラス転移温度が常温以下である為ラテックス混合物を塩析しても、界面分子は粗大となり、従つて、これを凝縮クラックナー等を用い粉砕する工程が必要となる。これらの比較は実施例1の表1に裏づけされるとおりである。

本発明のB成分の合成において、B成分の存在下でB成分を重合すると、恐らく幾分膨潤した水溶液のポリメチルメタクリレートのエマルジョン粒子の表面に疎水性のB成分が侵入して重合を開始し、結果として内側にB成分、外側にA成分という配座を有する極めて理想的な分散状態が発現するものと考えられ、B成分とB成分とのそれぞれの相対効果によつて優れた加工特性を発揮すると解釈される。グラフト活性的には、B成分がA成分上にグラフトする確率は極めて低いが、B成分の存在下でB成分を重合することによつて上記

の如き理想的な分散状態が得られるのであろう。

次に各成分の説明をおこなうと、メチルメタクリレート成分(Ⅲ成分)はⅢ、Ⅳ両成分の合計量100部に対し20～60部が適当であり、好ましくは40～50部である。60部を超えると、ポリメチルメタクリレートの特性が低くなり過ぎて本来の目的の特性が損われる。20部未満では、原料以外の二次加工性が全く損われる他に粘性の持続性も低くなる。

Ⅲ成分の分子数が大であることは本発明の一つの特徴であり、少なくとも還元粘度 η_{sp}/C が2.0以上($C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測定)であることが、優れた二次加工性ならびに粘性持続性を発現する為に必要なである。 η_{sp}/C が2.0未満では、ポリメチルメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、低分子量のⅢ成分単合体との相乗効果も小さく、粘性持続性も低い。

Ⅳ成分はⅢ、Ⅳ両成分の合計量100部に対し40～80部、好ましくは50～60部である。

80部を超えると、最終生成物のゲル化挙動が極端に遅くなつてしまい、金属面からの剥離性、押出量などが小さくなり粘性が相殺される結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ノブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独あるいは二種以上同時に使用でき、特にガラス転移点の低い単合体、例えば、ノブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレート等は効果が顕著である。

Ⅲ成分の併合様式としては単体を混合した状態で添加する、即ち、ステレン成分と(メタ)アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせると

既に述べたように40部未満では粘性が損われ、80部を超えると二次加工性および粘性が失われる。

Ⅲ成分単合体の大きな特徴は、分子量を極めて低く保つことであり、Ⅲ成分単合体単独の還元粘度 η_{sp}/C を少なくとも1.0以下($C=0.10g/100ml$ クロロホルム、25℃で測定)にすることが優れた特性を有する為に必要なである。好ましくは η_{sp}/C が0.8～0.2である。 η_{sp}/C が1.0を超えると、Ⅲ成分単合体の無害である溶剤的役割が失われ、最終的に二段重合物は優れた特性を示さない。

Ⅲ成分を構成するステレンは30～80%、他方のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルは70～20%であり、好ましくはステレン50～70%、Ⅲ成分が50～30%である。ステレン含量がⅢ成分中80%を超えると粘性が低下する他、最終生成物の透明性が損われる。一方、ステレン含量が20%未満、即ち、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル含量が

とが必要であり、ステレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをグラフトさせたり、又は、その逆の結合様式をとらせてはならない。生成物のなかで、例えばステレン等の結合がブロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した組成物は全く、その透明性を失うことになる。

以上述べた如く、本発明は極めて明確なる思案のもとに鋭意検討し、到達した結果であつて、本発明に示される各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて優れた加工特性、粘性を有する塩化ビニル系樹脂組成物の製造が可能となるのである。

二段重合物Ⅲを合成する際の乳化剤において、乳化剤として通常知られるものが使用でき、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレッドツエネのものを用いられる。重合体の還元粘度 η_{sp}/C は連鎖移動剤、重合阻害等の一般の方法にて任意に調節される。

以上の要領で合成された二段重合物Ⅲと塩化ビ

ニル系樹脂印との混合は、一般に用いられる方法に従って行うことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、淨剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充塞剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

攪拌機および冷却器つき反応容器に蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート50部、*n*-オクチルメルカプタン0.015部とを仕込み、容器内を常圧にして撹拌したのち撹拌下、反応容器を65℃に昇温し、3時間加熱撹拌した。おいてスチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.5部の混合物を1時間にかたつて添加し、添加終了後、更に5時間加熱撹拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後、塩化アルミニウムにて塩析し、濾過、水洗、乾燥

後、50部のメチルメタクリレートと0.015部の*n*-オクチルメルカプタンの混合物を1時間にかたつて添加し、添加終了後、更に3時間重合を継続し、反応を完結させ、比較例(2)を得た。

又、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート50部、スチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.0部とを仕込み65℃にて5時間重合して比較例(5)を合成した。

上記各材料の3部をポリ塩化ビニル(平均重合度715)100部、ジブチル錫マレート20部、エボキシ系可塑剤1.8部、淨剤0.4部と共にベンジエリキヤザーにて混合し、内温120℃にてブレンダーを終了し、以下の試験に供した。

以上の塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の測定結果を表1にまとめて示した。なお上記試料を含まないポリ塩化ビニルのみの場合を比較例(6)とした。

表1から明らかなように、(A)成分あるいは(B)成

して試料(2)を合成した。

同様な反応条件下にて、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、メチルメタクリレート100部および*n*-オクチルメルカプタン0.03部とを仕込み65℃にて3時間重合して、比較例(3)を得た。

同様にして、蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、スチレン30部、*n*-ブチルアクリレート40部および*n*-オクチルメルカプタン3.0部とを重合して比較例(4)を得た。

比較例(3)で合成したラテックス50部と比較例(4)で合成したラテックス50部とをラテックス状で混合したのち塩析し比較例(1)を得た。

同様な反応容器内に蒸留水250部、ジオクチルスルフォ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、スチレン30部、*n*-ブチルアクリレート20部および*n*-オクチルメルカプタン1.5部を仕込み65℃にて5時間重合

分のそれぞれを単独で用いた場合(比較例(3)、(4))あるいは全ての成分を共重合体にしてしすつた場合(比較例(5))等は滑性への効果は全く認められない。

遊二酸重合法(比較例(2))ならびにラテックス状での混合物(比較例(1))の滑性は上記の比較例よりはる大であるが、ロール廻り時間と共に滑性が低下し滑性の持続性がないや、押出量も小さく、且つ蒸留下における伸度およびゲル化速度が低く二次加工性に劣る。

本発明例はロール滑性、吐出量共に優れるほか高温での引張伸度も、ポリ塩化ビニルよりも大となり二次加工性を具備している。

以下余白

表 1 重合物の合成方法の概要

試料番号	組成		重合条件				加工物性				特性
	A成分 MMA, g/100g	B成分 St, g/100g	温度 °C	時間 分	回転速度 rpm	吐出量 (g/分)	圧力 kg/cm ²	延伸率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	特性	
1	50	50	50	20	40	502	210	12	12		
2	50	50	50	20	40	331	102	12	12		
3	50	50	50	20	40	278	179	20	20		
4	100	0	50	20	40	240	210	03	03		
5	0	100	50	20	40	242	165	48	48		
6	50	50	50	20	40	219	100	24	24		
7	50	50	50	20	40	213	150	-	-		

すを記録し一定時間後のロール表面からの剥離性を比較した。評価は通常の5点法とし5が剥離性最高、1を剥離性最小としてある。即ち数値の5に近い程、粘性が大なることを示す。

*7 2.5φ押出機を用いて一定の押出条件(回転数40 rpm, $C_1 = 120$, $C_2 = 140$, $C_3 = 140$, $C_4 = 190$, $\Delta T = 190^\circ\text{C}$)にて厚さ0.2mmのT-ダイシートを成形しその吐出量を測定した。

*8 上記T-ダイシートを185℃にて加圧プレスして厚さ1mmのプレス板を作成。ダンベル試片として、150℃に調湿したテンシロン引張試験機を用いて破断強度を測定、引張速度50mm/分。

*9 プラベーター・ブラステコーダー

昭和49— 120945 (6)

付号の説明 ← (A)成分単量体の重合後(B)成分を添加して重合

+ (A)成分と(B)成分重合体とをラテックス状で混合

→ (B)成分の重合後、(A)成分単量体を添加して重合

*1 メチルメタクリレート

*2 メチルメタクリレートの η_{sp}/C
 $C = 0.10\text{ g}/100\text{ ml}$ クロロホルム
25℃で測定

*3 スチレン

*4 ノーブチルアクリレート

*5 スチレンとノーブチルアクリレートとの共重合体としての η_{sp}/C
あらかじめ作成した速凍移動部の量と η_{sp}/C との相関線より算出

*6 ラインロールを用い、ロール温度を温度、 $200 \times 1.25^\circ\text{C}$ 、ロール間隔2mmにて試料200

を用いて測定した時の最大トルクに到るまでの時間を示し、値の小さい程ゲル化が速い。

(温度190℃、回転数30 rpm、充填量60g、予熱5分)

実施例 2

実施例1で合成した試料(a)と全く同様な手順で、 α -オクタメルメルカプタンの量のみを変えて、各試料を合成した。

即ち、(A)成分は試料(a)と同様にして、但し50部のメチルメタクリレートと0.005部の α -オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/C が5.0の(A)成分を有する試料(b)と同様に0.025部の α -オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/C が2.0の(A)成分を有する試料(c)を合成した。全く同様にして0.05部の α -オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/C が1.0の(A)成分を有する比較例(7)を、0.25部の α -オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/C が0.5の(A)成分を有する比較例(8)をそれぞれ合成した。

次に、(A)成分を試料(b)の合成手順と全く同様に

して重合したのち、15部の α -ブチルメルカプタンを用いて30部のスチレンおよび20部の α -ブチルアクリレートとから75 ϕ /Cが0.4の組成重合体を有する試料(8)を、又、 α -ブチルメルカプタンを0.5部に変えて75 ϕ /Cが1.0の組成重合体を有する試料(9)を、更に0.25部の α -ブチルメルカプタンを用いて75 ϕ /Cが1.5の組成重合体を有する試料(10)を、又、0.05部の α -ブチルメルカプタンを用いて、75 ϕ /Cが2.5の組成重合体を有する試料(11)をそれぞれ合成した。

以上の試料各3部を用いて、実施例1に示した操作で加工特性を測定し、その結果を表2に示した。

組成中の75 ϕ /Cが20未満になるとロール滑性、吐出量などの滑性が低下してくる(比較例(7)、(8))。一方、組成重合体の75 ϕ /Cが10以上になると、ロール滑性、吐出量などの低下が著るしい(比較例(9)、(10))。本発明例の範囲ではロール滑性、吐出量共に優れており、かつ、高屈引張強度など

表2 組成中の75 ϕ /Cの影響

試料名	組成成分の割合				加工特性		
	組成成分 75 ϕ /C	組成成分 St/BA ϕ	組成成分 St/BA ϕ	組成成分 75 ϕ /C	吐出量 (g/分)	高屈引張強度 (kg)	延伸率 (%)
実施例 (8) (9) (10) (11)	50	30/20	0.6	40	51.4	216	216
	50	30	0.6	40	50.2	210	210
	50	30	0.6	40	49.9	205	205
	50	30/20	0.6	35	55.2	188	188
比較例 (7) (8) (9) (10)	50	30/20	0.6	35	50.4	178	178
	50	30	0.6	40	52.9	211	211
	50	30	1.0	35	48.8	206	206
	50	30/20	1.5	35	32.4	203	203
比較例 (11) (12) (13) (14)	50	30	2.5	35	28.8	207	207
	50	30	2.5	35	28.8	207	207
	50	30	2.5	35	28.8	207	207
	50	30	2.5	35	28.8	207	207

の特性も具備している。

実施例 3

実施例1に示した試料(8)の合成方法における同様な反応条件にて、組成成分の割合を変えて各試料を合成した。組成成分のスチレンと α -ブチルアクリレートとの比は全て60対40(重量比)に一定とし、又、 α -ブチルメルカプタンはメチルメタクリレートに対しては0.03%、スチレンと α -ブチルアクリレートとの混合物に対しては3.0%として、組成成分および組成重合体の75 ϕ /Cを一定にした。

即ち、最終生成物において60部のメチルメタクリレートと24部のスチレンおよび16部の α -ブチルアクリレートとからなる試料(11)、45部のメチルメタクリレートと33部のスチレンおよび22部の α -ブチルアクリレートとからなる試料(12)、30部のメチルメタクリレートと42部のスチレンおよび28部の α -ブチルアクリレートとからなる試料(13)、20部のメチルメタクリレートと48部のスチレンおよび32部の α -ブチル

アクリレートとからなる試料(14)をそれぞれ合成した。更に、80部のメチルメタクリレートと12部のスチレンおよび8部の α -ブチルアクリレートとからなる比較例(11)を、70部のメチルメタクリレートと18部のスチレンおよび12部の α -ブチルアクリレートとからなる比較例(12)を、又、10部のメチルメタクリレートと54部のスチレンおよび36部の α -ブチルアクリレートとからなる比較例(13)をそれぞれ合成した。

上記の試料の各3部を実施例1と同様な操作にて塩化ビニル樹脂に配合し、その加工性を測定した結果を表3に示した。

組成中のメチルメタクリレート含量が、60%より大であるとロール滑性、吐出量共に極端に低下してくる(比較例(11)、(12))。

又、組成成分含量が20%未満になるとロール滑性、吐出量が共に低下する他に、ゲル化速度が著るしく低下する(比較例(13))。本発明の範囲ではロール滑性、吐出量、ゲル化特性のいずれも満足すべき値を示す。

表 3 MMA 成分の量の影響

比較例 (10)	二成分混合の組成			加工特性						加工率 (%)
	MMA 成分 (%)	St 成分 (%)	組成比 St/MMA	20°C 時			射出特性 吐出量 (g/分)	加工特性 加工率 (%)		
				20°C 時						
				5	10	15				
(11)	84	16	12/8	0.5	1.0	1.0	94.2	6.8		
(12)	70	30	18/18	0.6	2.4	3.4	40.1	6.9		
(13)	60	40	24/16	0.5	3.0	3.9	46.6	1.0		
(14)	45	55	33/22	0.5	4.0	4.0	5.25	1.2		
(15)	30	70	42/18	0.3	4.0	4.0	9.12	1.4		
(16)	20	80	48/12	0.5	3.0	3.0	46.8	1.8		
比較例 (10)	10	90	14/78	0.5	3.0	3.5	23.5	4.5		

実施例 4

実施例 1 で合成した試料 (a) と同じ手順に従って、 MMA/O が 50 であるメチルメタクリレート重合体 (b) 成分) を 50 部配合し、つづいて 1.5 部の γ - O - C_8H_{17} カブタンと 4.0 部のメチレンおよび 1.0 部の γ - O - C_8H_{17} マタリートを同じ手順で添加混合して試料 (c) を得た。同様にして (d) 成分がメチレン 2.0 部と γ - O - C_8H_{17} マタリート 3.0 部とからなる試料 (e) を、メチレン 4.5 部と γ - O - C_8H_{17} マタリート 5.0 部とからなる試料 (f) (13) を、5.0 部のメチレンと 4.5 部の γ - O - C_8H_{17} マタリートとからなる試料 (g) (14) をそれぞれ合成した。

上記試料の各 3 部を実施例 1 で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工率を測定し、結果を表 4 に示した。

組成分のメチレン含有が 8.0 % を超えるとロール成形、射出成形共に低下する他に、透明性を失うようになる (比較例 (14))。

組成分のメチレン含有が非常に低いと粘性が低下する以外に、加工率も著しく低下する

(比較例 (15))

本発明例の範囲で上記加工率はいずれも測定される。

以下示す

表 4 組成分の量の影響

比較例 (10)	二成分混合の組成			加工特性						射出成形 量 (g)
	MMA 成分 (%)	St 成分 (%)	組成比 St/MMA	20°C 時			射出成形 仕出量 (g/分)	加工率 Tmax (%)		
				20°C 時						
				5	10	15				
	80	20	12/8	0.5	3.5	3.5	24.5	6.5	23.4	
(1)	80	20	40/14	0.5	3.5	3.5	44.1	1.1	0.5	
(2)	80	20	30/24	0.5	4.0	4.0	50.5	1.2	0.5	
(3)	80	20	20/34	0.5	3.5	3.5	5.09	1.5	0.5	
(4)	90	10	5/1.5	0.5	3.5	3.5	3.29	4.3	10.5	

※10 吐出量の測定に用いたT-ダイ
シートを186℃にて加圧プレ
スして厚さ2mmのプレス板を作
作し、JISK-6714に従っ
て tensile 測定した。 tensile が小
い傾向特性に覆れている。

实例 5

実施例 1 で用いた反応装置を用いて試料(a)と同様な合成手順で、 750°C が 2.0 のメチルメタクリレート成分 4.8 部からなる組成成分を配合した。つづいて 3.3 部のスチレンと 2.2 部の 2-エチルヘキシルメタクリレートと 2.0 部のノオクチルメルカプタンとから 750°C が 4.0 の組成成分を有する試料(b)を合成した。同様にして、組成成分が、3.3 部のスチレンと 2.2 部のエチルメタクリレートとからなる試料(c)を、3.3 部のスチレンと 2.2 部のメチルメタクリレートとからなる試料(d)を、3.3 部のスチレンと 2.2 部のブチルメタクリレートとからなる試料(e)を、3.3 部のスチレンと 2.2 部の 2-エチルヘキシルメタクリレートとからなる試料(f)を、

更に33部のステレンと22部のメチルメタクリレートとからなる原料(4)をそれぞれ合成した。

上記試料の各3部を用いて実験例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定し、結果を表5に示した。各試料はいずれもローハ固性、吐出量共に良好な結果を与えた。

以下余白

[illegible]

※11 2-エチルヘキシルアクリレート

※12 エチルアクリレート

*13 ノチルアクリレート

※14 アチルブタリレート

*15 2-エチルヘキシルアクリレ
ー

實例 6

ポリ塩化ビニル（平均重合度 715）9.0 部、
MBS 樹脂（メチルメタクリレート、ブタジエン、
スチレン共重合樹脂：メタブレソ C-200、三
菱レイヨン K₁ 製）1.0 部、およびオクチル錫
メルカプチド系安定剤 1.5 部、エポキシ系安定剤
1.5 部、ブチルメタクリレート 1.0 部、脂肪族のホ
リドリコールエステル 0.5 部に試料(II)を 1 部混合
し、0.5 秒のブロー成形機を用いてブロー成形性の
テストをおこなったところ同一の成形条件下で、
試料(II)を含まない場合の 1 時間の生原量が 16.6
kg であり、約 1 時間後にボトルの表面が風乾れし
たのに対して試料(II)を含む場合の生原量は、25.4

であり、しかも、8時間運転してもブローガトルの表面は異常な光沢があつた。成形後ブローガトルに氷水を入れ2時間氷水浴につけたのち2mmの高さから落下してその硬さを求めたところ、試料①を含ませぬ時も含む時もいずれも8%であつた。

実施例 7

酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体(平均重合度800)100部、ジブチル鉛マレート2.2部、ブチルスチアレート1.0部、ステアリン酸0.3部、と共に試料①を9部混合し実施例1と同様にしてロール滑性を求めたところ20分後에서도滑性は3.8を示し良好であつた。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁護士 青 木 朗
 弁護士 西 館 和 之
 弁護士 内 田 幸 男
 弁護士 山 口 昭 之

手続補正書(自発)

昭和49年2月15日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和48年 特許願 第033465号

2. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名

(名 称) (603) 三菱レイヨン株式会社

《字》

4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地
 静光虎ノ門ビル 電話(504)0721

氏 名 弁護士(6579) 青 木 朗

(外3名)

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

住 所 広島県大竹市黒川3丁目2-1 三菱レイヨン中森寮
 氏 名 岸 田 一 夫
 住 所 広島県大竹市黒川3丁目2-4 三菱レイヨン中森アパート
 氏 名 長谷川 孝 幸

(2) 代 理 人

住 所 東京都港区芝罘平町13番地静光虎ノ門ビル

電 話 (504) 0721

氏 名 弁護士(7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁護士(7079) 内 田 幸 男

住 所 同 所

氏 名 弁護士(7107) 山 口 昭 之

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第25頁第3行：「実施例に示した」とあるを「レドックス系触媒を用いる様かは実施例1に示した」と補正する。

(2) 明細書第25頁第11行：「...を一定にした。」とある後に次の文を加入する。

「また触媒としては、(A)、(B)各成分のそれぞれに対し0.4%のクメンハイドロパーオキシサイドを単量体に溶解した形で使用し、またそれぞれに対し0.3%のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートを用いた。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.